

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 77-42

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 21 170 A1

11

# Offenlegungsschrift 25 21 170

21

Aktenzeichen: P 25 21 170.5

22

Anmeldetag: 13. 5. 75

43

Offenlegungstag: 27. 11. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

16. 5. 74 USA 470671

54

Bezeichnung: Silikon/Polyester-Copolymer und Verfahren zu dessen Herstellung

71

Anmelder: General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter: Schüler, H., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

72

Erfinder: Urkevich, Michael Peter, Mechanicville, N.Y. (V.St.A.)

DT 25 21 170 A1

Dr. rer. nat. Horst Schüler  
PATENTANWALT

2521170

6 Frankfurt/Main 1, 12. Mai 1975  
Niddastraße 52 Dr. Sb./h8  
Telefon (0611) 237220  
Telex: 04-16 759 mapat d  
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.  
Bankkonto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

3550-8SI-1450

GENERAL ELECTRIC COMPANY  
1 River Road  
SCHENECTADY, N.Y./U.S.A.

---

Silikon/Polyester-Copolymer und Verfahren zu dessen  
Herstellung

---

Die Erfindung bezieht sich auf Silikon/Polyester-Copolymere, die besonders brauchbar sind für Beschichtungsanwendungen. Mehr im einzelnen bezieht sich die Erfindung auf hitzehärtbare, rasch hart werdende Silikon/Polyester-Copolymere, die durch ausgezeichnete Hitzebeständigkeit sowie andere erwünschte physikalische Eigenschaften ausgezeichnet sind, wie hervorragende Haftung, ausgezeichnete Beschädigungsbeständigkeit und ausgezeichneten Glanz sowie Farbbeibehaltung.

Der Gebrauch von Silikonen für hitzebeständige Beschichtungs-Zusammensetzungen ist bekannt. Zusätzlich zu ihrer Hitzebeständigkeit weisen solche Zusammensetzungen im allgemeinen einen guten Glanz, eine gute Schlagfestigkeit und geeignete Lichtbeständigkeit auf. Wegen ihrer relativen Weichheit bleibt jedoch viel zu

509848/0797

wünschen übrig hinsichtlich der Härte, der Haftung und der Beschädigungs- oder Abriebsbeständigkeit. Darüber hinaus benötigen sie relativ lange Härtingszeiten, die üblicherweise mehr als 60 Minuten bei Temperaturen von mehr als 230 °C (entsprechend 450 °F) aufweisen.

Bei Versuchen, die Nachteile der Beschichtungsmaterialien auf reiner Silikonbasis zu überwinden, sind die Silikone mechanisch und ohne chemische Umsetzung mit Polyestern kombiniert worden, um die Hitzebeständigkeit des Silikons zusammen mit der guten Haftung, Härte, raschen Härtung und Beschädigungs- und Abriebsbeständigkeit der Polyester zu erhalten. Es wurde jedoch festgestellt, daß in diesen Zusammensetzungen das Silikon oder Organopolysiloxan und der Polyester nicht miteinander verträglich waren, wenn man sie zum Beschichten benutzte und sie die Hitzebeständigkeit des Silikons allein nicht beibehielten. Selbst wenn man das Silikon und den Polyester zusammen erhitzte, um eine Copolymerisation zu bewirken, dann waren die erhaltenen Produkte im allgemeinen hinsichtlich der Hitzebeständigkeit unzureichend für Hochtemperaturisolation ebenso wie für Schutzschicht-Zusammensetzungen für Apparaturen, die Hitze ausgesetzt sind, wie Erhitzer, Öfen, Schmelzöfen, Verbrennungsöfen, Kochherde, Teile von Luftfahrzeugen und andere Industrieausrüstung.

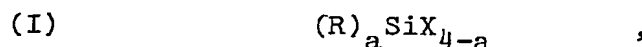
Ein kürzlich unternommener Versuch zur Schaffung eines geeigneten hitzebeständigen Silikon/Polyester-Copolymers zum Beschichten ist in der US-PS 3 044 980 offenbart. Obwohl dieses Copolymer relativ erfolgreich war, erwies es sich als für die meisten kommerziellen Anwendungen erforderlich, das Copolymer mit zusätzlichem Silikon zu vermengen, um einen ausreichend hohen Silikongehalt für eine genügende Hitzebeständigkeit zu erhalten. Als Ergebnis dieses Vermengens mit zusätzlichem Silikon litt das erhaltene Produkt an einer unerwünschten, relativ geringen durchschnittlichen Viskosität, die wiederum den Einsatz teurer viskositätserhöhender Zusätze erforderte. Andere Probleme im Zusammenhang mit den Copolymeren der vorgenannten US-PS schließen ihr aufwendiges und teures Herstellungsverfahren ein, das in erster Linie dadurch bedingt ist, daß diese Copolymeren hergestellt sind nach einem

509848/0797

Verfahren, das einen hohen Feststoffgehalt anwendet.

Die vorliegende Erfindung schafft eine Silikon/Polyester-Copolymer-Zusammensetzung durch Erhitzen von (1) einem Silanhydrolysat und (2) einem hydroxylgruppenreichen Polyester in Gegenwart eines Glykolätheracylats einer Carbonsäure, wie Cellosolveacetat (auch Äthylenglykolmonoäthylätheracetat genannt).

Die Silikone, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, werden hergestellt durch Hydrolysieren eines Organosilans der Formel:



worin R ein Rest ist ausgewählt aus ggf. halogen-substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffresten und deren Mischungen, X ein hydrolysierbarer Rest ist ausgewählt aus Halogen, Alkoxy, Amino, Aryloxy und Acyloxy und a eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Beispiele von Resten für R sind Alkyl und Halogenalkyl, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Octyl, Chlormethyl, Chloräthyl, Brommethyl und ähnliche, Aryl und Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Xyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Dibromphenyl, Dichlorphenyl und ähnliche. Natürlich soll R auch Mischungen der vorgenannten ggf. halogen-substituierten Alkyl- und Arylreste einschließen.

Spezifische Beispiele von Organosilanen im Rahmen der Formel I sind Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Methylphenyldichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und deren Mischungen.

Es ist bekannt, daß die niederen Alkylgruppen und die Phenylgruppe den Silikonmaterialien eine größere Hitzebeständigkeit verleihen, und diese Gruppen und Mischungen davon sind daher bevorzugte Reste für R in Formel I. Es können jedoch bis zu 25 % des Materials mit anderen als Methyl-, Äthyl- und Phenylgruppen oder deren Derivaten toleriert werden, ohne daß ein ernster Verlust an Hitzebeständigkeit auftritt, wobei Alkylgruppen mit 2

bis etwa 8 Kohlenstoffatomen eingeschlossen sind.

Für die besten Ergebnisse und die geringsten Kosten ist die hydrolysierbare Gruppe X vorzugsweise Halogen und am meisten bevorzugt Chlor, obwohl natürlich auch die anderen hydrolysierbaren Gruppen, die oben genannt wurden und deren Mischungen in den Rahmen der vorliegenden Erfindung fallen.

Vorzugsweise werden Mischungen der Organosilane der Formel I eingesetzt. Die genauen Anteile jedes der Organosilane der Mischung hängt von den besonderen Eigenschaften ab, die in dem Endprodukt erwünscht sind. Obwohl z.B. Methyl und Phenyl hervorragend für die Hitzebeständigkeit sind, führt eine zu große Menge an Methylgruppen zu einem brüchigen Produkt, während eine zu große Menge von Phenylgruppen ein zu thermoplastisches Produkt ergibt. Im allgemeinen ist jeoch bevorzugt, etwa 40 bis 60 % Methylgruppen und als Rest Phenylgruppen zu haben. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von organischen Resten R zu Siliciumatomen im allgemeinen im Bereich von 1 bis etwa 1,75 und vorzugsweise zwischen 1 und etwa 1,55.

Eine besonders bevorzugte Organosilanmischung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist zusammengesetzt aus 21,8 Gew.-% Methyltrichlorsilan, etwa 33 Gew.-% Phenyltrichlorsilan, etwa 15,2 Gew.-% Dimethyldichlorsilan und etwa 30 Gew.-% Diphenyldichlorsilan.

Die Organosilane der Formel I können in irgendeiner üblichen Weise hydrolysiert werden. Eine Beschreibung eines Hydrolyseverfahrens findet sich in dem Buch von Rochow "Chemistry of the Silicones", 2. Ausgabe, John Wiley and Sons, Inc., New York, Seiten 90 bis 94. Solche Verfahren schließen im allgemeinen die Zugabe von Wasser zu dem Organosilan oder deren Mischungen zusammen mit einem aliphatischen Alkohol ein.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden besonders ausgezeichnete Ergebnisse erhalten, wenn ein Organohalogensilan der obigen Formel I oder eine Mischung solcher Silane in einem Zwei-

509848/0797

phasenhydrolysesystem hydrolysiert werden, das ein mit Wasser unmischbares organisches Lösungsmittel, Wasser und Aceton umfaßt. Dieses bevorzugte Hydrolyseverfahren umfaßt das Rühren des Organohalogensilans der Formel I oder Mischungen davon in Gegenwart von Wasser, Aceton und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol usw. Die verschiedenen Komponenten des Hydrolysemediums können gleichzeitig oder getrennt in irgendeiner gewünschten Reihenfolge hinzugegeben werden. Im allgemeinen wird das Organohalogensilan oder eine Mischung davon zu der Mischung aus Wasser, Aceton und dem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel hinzugegeben. Wird dieses Hydrolysemedium verwendet, dann wird pro Teil des Organohalogensilans ein Anteil von etwa 1,7 bis etwa 10 Gew.-Teile Wasser und vorzugsweise von 2 bis 6 Gew.-Teile Wasser, etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-Teile Aceton und vorzugsweise von 0,3 bis 2 Gew.-Teilen Aceton und von etwa 0,3 bis etwa 5 Gew.-Teilen des mit Wasser unmischbaren organischen Lösungsmittels und vorzugsweise von 0,6 bis 2 Teilen dieses organischen Lösungsmittels verwendet. Es ist bevorzugt, das Organohalogensilan zu dem Hydrolysemedium hinzuzugeben und nicht umgekehrt, da dies die Konzentration der Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, beschränkt, die während der Hydrolyse gebildet wird. Während der Zugabe des Silans wird die Mischung gerührt, um einen ausreichenden Hydrolysegrad des Organohalogensilans und der Bildung des entsprechenden Hydrolysats, das hier als Silanhydrolysat bezeichnet wird, zu gewährleisten. Die Temperatur der Hydrolysemischung kann durch Kontrolle der Zugabegeschwindigkeit der Organohalogensilane oder äußeres Erwärmen oder Kühlen eingestellt werden. Während der Hydrolyse ist eine Temperatur von 20 bis 40 °C bevorzugt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung im allgemeinen für weitere 30 Minuten oder mehr gerührt, um die vollständige Hydrolyse zu gestatten. Dann läßt man sich die Mischung absetzen und entfernt die untere Säure-schicht von der organischen Schicht und entfernt das organische Lösungsmittel durch Strippen von der organischen Schicht, wobei das erwünschte Silanhydrolysat zurückbleibt. Obwohl dieses Silanhydrolysat mit den hydroxygruppenreichen Polyestern copolymerisiert werden kann, ist es bevorzugt, den Säuregehalt des Hydrolysats nicht größer als 5 Teile pro Million (nachfolgend kurz ppm

genannt) sein zu lassen. Um diesen bevorzugten Säuregehalt zu erreichen, wird Wasser zu dem Hydrolysat hinzugegeben, nachdem das organische Lösungsmittel davon durch Strippen entfernt worden ist und die Mischung wird am Rückfluß erhitzt und die wäßrige Säureschicht zurückgehalten. Das erhaltene Silanhydrolysat, das auch als Silanol enthaltendes Organopolysiloxan bezeichnet werden kann, wird im allgemeinen aus von etwa 6 bis etwa 12 Gew.-% Hydroxygruppen zusammengesetzt sein, die an Silicium gebunden sind.

Die hydroxylgruppenreichen Polyester, die bei der Bildung der Silikon/Polyester-Copolymeren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind jene, die gebildet werden durch die Umsetzung von (a) einer aromatischen Dicarbonsäure ausgewählt aus Isophthalsäure, Terephthalsäure und deren Mischungen oder einem niederen Dialkylester einer aromatischen Dicarbonsäure, ausgewählt aus Isophthalsäure, Terephthalsäure und deren Mischungen, (b) Äthylenglykol und (c) einem gesättigten aliphatischen mehrwertigen Alkohol, der mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweist. Obwohl der Einsatz von Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mischungen bevorzugt ist, ist Isophthalsäure am meisten bevorzugt und von den niederen Alkylestern dieser Säure, die auch brauchbar sind, sind die am meisten bevorzugt, die Alkylreste mit 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten, z.B. die Dimethylester, die Diäthylester, die Dipropylester, die Dibutylester usw.

Beim Herstellen der hydroxylgruppenreichen Polyester für die vorliegende Erfindung, die nachfolgend mit dem oben beschriebenen Silanhydrolysat für die vorliegende Erfindung copolymerisiert werden, wird die Säure oder der Ester in Mengen im Bereich von 25 bis 65 Gew.-% und vorzugsweise von 25 bis 56 Gew.-%, das Äthylenglykol in Mengen von etwa 10 bis etwa 35 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 15 Gew.-% und der gesättigte aliphatische mehrwertige Alkohol von etwa 20 bis etwa 50 Gew.-% und vorzugsweise etwa 20 bis etwa 35 Gew.-% verwendet.

Die Bezeichnung "gesättigter aliphatischer mehrwertiger Alkohol mit mindestens 3 Hydroxylgruppen" schließt sowohl mehrwertige

509848/0797

Alkohole ein, in denen die Hydroxylgruppen durch eine Vielzahl von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen miteinander verbunden sind ebenso wie Ätheralkohole mit mehr als 3 Hydroxylgruppen. Zu den gesättigten aliphatischen mehrwertigen Alkoholen mit mindestens 3 Hydroxylgruppen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, gehören z.B. Glyzerin, 1,1,1-Trimethyloläthan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglyzerin, Dipentaerythrit und ähnliche. Glyzerin ist am meisten bevorzugt.

Die hydroxylgruppenreichen Polyester, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, können nach konventionellen Verfahren hergestellt werden. Verwendet man die bevorzugten Reaktanten nach der vorliegenden Erfindung, wie Isophthalsäure, Äthylenglykol und Glyzerin, so werden diese lediglich zu einem geeigneten Reaktionsgefäß hinzugegeben. Dieses Reaktionsgefäß kann aus irgendeinem geeigneten Material bestehen, wie Glas, rostfreiem Stahl usw. Es sollten geeignete Mittel vorgesehen sein, um zu entlüften und das freigesetzte Wasser zu sammeln. Im Falle der Verwendung der niederen Alkylester der aromatischen Dicarbonsäuren sollte man Mittel vorsehen, um den geeigneten Alkohol, wie Methanol, der abgegeben ist, entweichen zu lassen oder zu sammeln. Darüber hinaus wurde es als vorteilhaft festgestellt, das Reaktionsgefäß mit einer geeigneten Einrichtung zu versehen, wie einer gepackten Kolonne, um das Äthylenglykol im Reaktionsgefäß zurückzuhalten. Obwohl ein Lösungsmittel nicht erforderlich ist, ist es als vorteilhaft festgestellt worden, den Polyester mit einer Lösungsmittelrückflußtechnik herzustellen, bei dem ein geeignetes organisches Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Benzol, Cumol usw. verwendet wird, welches die azeotrope Entfernung des Wassers unterstützt. Während diese Veresterungs- oder Alkoholysereaktion auch ohne einen Katalysator ausgeführt werden kann, kann ein geeigneter Katalysator verwendet werden, wenn es erwünscht ist. Zu solchen Katalysatoren gehören Bleioxyde, Bleiacetat, Zinkoxyd, Cadmiumacetat, Kupfer-I-acetat, Zinkacetat, Magnesiumacetat, Berylliumacetat, Zinnacetat, Eisen-III-acetat, Nickelacetat, Lithiumcarbonat, Calciumoxyd und ähnliche.

Die Zubereitung des Polyesters kann bei einer Temperatur von

509848/0797



Zimmertemperatur bis zu etwa 250 °C ausgeführt werden. Es ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung jedoch bevorzugt, daß die Reaktionstemperatur etwa 220 °C nicht übersteigt. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis der Polyester einen gemessenen Säurewert von etwa 3 bis etwa 25 und vorzugsweise 10 erreicht hat. An diesem Punkt wird die erhaltene hydroxylgruppenreiche Polyester-Reaktionsmischung abgekühlt und sie kann für die nachfolgende Copolymerisation verwendet werden. Da diese Copolymerisation nach der vorliegenden Erfindung, bei der der hydroxylgruppenreiche Polyester und das Silanhydrolysat eingesetzt werden, in Gegenwart eines Glykolätheracylats eines Carbonsäure-Lösungsmittels ausgeführt wird, wie im folgenden noch näher erläutert werden wird, ist es bevorzugt, daß das geeignete Glykolätheracylat zu dem hydroxylgruppenreichen Polyester hinzugegeben wird, nachdem die Polyester-Reaktionsmischung auf etwa 125 bis etwa 180 °C und vorzugsweise etwa 165 °C abgekühlt worden ist. Danach kühlt man die Mischung auf Zimmertemperatur ab. Die Menge des Glykolätheracylats, die eingesetzt wird, ist im allgemeinen die Menge, die ausreicht, um den Feststoffgehalt der Polyester-Reaktionsmischung auf etwa 50 bis etwa 75 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 65 Gew.-% einzustellen.

Die Glykolätheracylate einer Carbonsäure, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, sind abgeleitet von Carbonsäuren mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Typische Glykolätheracylate für die vorliegende Erfindung sind daher z.B. Äthylenglykolmonoäthylätheracetat (Cellosolveacetat), Äthylenglykolmonomethylätheracetat (Methylcellosolveacetat), Äthylenglykolmonobutylätheracetat (Butylcellosolveacetat), Diäthylenglykoläthylätheracetat (Carbitolacetat), Diäthylenglykolbutylätheracetat (Butylcarbitolacetat) und Äthylenglykolmonoäthylätherpropionat (Cellosolvepropionat) und deren Mischungen.

In deutlichem Gegensatz zu dem Verfahren der US-PS 3 044 980, welches den Polyester-Reaktanten bei der Copolymerisation bei 100 % Feststoffgehalt einsetzt, wurde in der vorliegenden Erfindung festgestellt, daß die Einstellung des Feststoffgehaltes, wie oben beschrieben, unter Verwendung der vorgenannten Glykol-

509848/0797

Ätheracylate einen verbesserten Copolymerisationsprozeß gestattet sowie ein verbessertes copolymerisiertes Produkt ergibt.

Die Copolymerisation des oben beschriebenen hydroxylgruppenreichen Polyesters und des Silanhydrolysats wird daher ausgeführt, indem man in einen geeigneten Reaktionskessel, der mit Thermometer, Rückflußkühler und Kühlfalle ausgerüstet ist, die erwünschten Anteile von (1) Silanhydrolysat, vorzugsweise mit Toluol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, wie Benzol, Xylol, Cumol usw., auf einen Feststoffgehalt von 60 bis 75 % eingestellt und (2) den hydroxylgruppenreichen Polyester, eingestellt auf einen Feststoffgehalt von etwa 50 bis 75 % und vorzugsweise etwa 65 % unter Verwendung des erwünschten Glykolätheracylats einer Carbonsäure und vorzugsweise Cellosolveacetat, <sup>einfüllt.</sup> Das Silanhydrolysat und/oder der Polyester können auf einmal oder portionsweise zu dem Reaktionsgefäß hinzugegeben werden. Die Reaktanten werden unter Rühren bis zur Rückflußtemperatur, d.h. auf eine Temperatur im Bereich von etwa 125 bis etwa 175 °C und vorzugsweise etwa 165 °C erhitzt, wobei diese Rückflußtemperatur ausreicht, das Nebenprodukt Wasser azeotropisch zu entfernen. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis eine Probe des Copolymers auf einer 200 °C heißen Platte eine Gelierungszeit von etwa 10 bis 30 Sekunden und vorzugsweise von etwa 10 bis 15 Sekunden hat. Ist der Endpunkt erreicht, dann wird die Reaktionsmischung auf einen Feststoffgehalt von etwa 50 bis 70 % und vorzugsweise etwa 60 bis 65 % eingestellt, und zwar unter Verwendung des gleichen Glykolätheracylats, das während der Copolymerisation verwendet wurde und danach wird abgekühlt. Vorzugsweise filtriert man dann das Copolymer unter Zuhilfenahme eines Filterhilfsmittels, wie Diatomeenerde, z.B. Celite 545 von Johns-Manville Company. Wenn erforderlich, kann die Neueinstellung des Feststoffgehaltes zu 50 bis 65 % und vorzugsweise zu etwa 55 % mit dem geeigneten Glykolätheracylat erfolgen, wie Cellosolveacetat, um ein bevorzugtes Produkt zu erhalten.

Ein Katalysator, wie Eisenoctoat, wird vorzugsweise während der Copolymerisation benutzt. Die Menge des Katalysators, die eingesetzt wird, ist im allgemeinen die, die ausreicht, um Eisen als Metall im Bereich von 0,001 bis 0,01 % zu schaffen.

509848/0797

Die Anteile von Silanhydrolysat und Polyester, die in der Copolymerisationsmischung verwendet werden, hängen von den besonderen Eigenschaften ab, die im Endprodukt erwünscht sind. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist das Copolymer jedoch im allgemeinen aus etwa 70 bis etwa 95 % Silikon und als Rest Polyester zusammengesetzt. Ein Copolymer, das z.B. 85,5 % Silikon und 12,5 % Polyester enthält und eine Viskosität im Bereich von etwa 100 bis 300 Centipoise bei 25 °C hat, ist am meisten bevorzugt.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

#### Beispiel

55,5 Gew.-% Isophthalsäure, 31,5 Gew.-% Glyzerin, 13,0 Gew.-% Äthylenglykol und 3,0 Gew.-% Xylol wurden in eine Flasche gefüllt, die mit Thermometer, Rückflußkühler und gepackter Kolonne, um das Äthylenglykol zurückzuhalten, ausgerüstet war und in der man die Umsetzung nach dem Lösungsmittelverfahren ausführen konnte. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoffspülung erhitzt und das als Nebenprodukt gebildete Wasser azeotropisch abgetrennt, bis ein Säurewert von 10 erreicht war, wobei eine Maximaltemperatur von 220 °C erreicht wurde. Die Reaktionszeit betrug etwa 6 Stunden. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 165 °C abgekühlt und mit Cellosolveacetat bis zu 65 % Feststoffgehalt verschnitten und auf Zimmertemperatur abgekühlt.

In einem getrennten Kolben, der für die Ausführung der Hydrolyse ausgerüstet war und 600 Gew.-Teile Aceton und 2800 Gew.-Teile Wasser enthielt, wurden 218 Gew.-Teile Methyltrichlorsilan, 330 Gew.-Teile Phenyltrichlorsilan, 152 Gew.-Teile Dimethyldichlorsilan, 300 Gew.-Teile Diphenyldichlorsilan und 900 Gew.-Teile Toluol hinzugegeben, wobei man die Zugabegeschwindigkeit so einstellte, daß die Zugabe 20 bis 30 Minuten dauerte. Dann ließ man die Mischung bis zu einer Maximalhydrolysetemperatur von etwa 60 °C sich erwärmen und rührte für 30 Minuten, nachdem das Organohalogensilan vollständig hinzugegeben war. Die erhaltene Hydrolysemischung ließ man sich 15 Minuten lang ab-

509848/0797

setzen und trennte die untere anorganische Säureschicht ab und verwarf sie. Das Silanhydrolysat wurde in ein anderes Gefäß gefüllt und das Toluollösungsmittel bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von etwa 130 °C abdestilliert. Das verbleibende Silanhydrolysat wurde auf etwa 90 °C abgekühlt und 10 % Wasser, bezogen auf den Feststoffgehalt des Silanhydrolysats, hinzugegeben. Dann erhitze man die Mischung am Rückfluß, wobei das Wasser abgetrennt wurde. Das schließlich erhaltene Silanhydrolysat hatte einen Säuregehalt von weniger als 5 ppm. Man gab zu diesem Silanhydrolysat ausreichend Toluol hinzu, um einen Feststoffgehalt von etwa 70 % einzustellen.

11,31 Gew.-Teile des hydroxylgruppenreichen Polyesters mit 65 % Feststoffgehalt, der wie oben hergestellt war, 12,62 Gew.-Teile Cellosolveacetat und 10,5 Gew.-Teile des Silanhydrolysats mit 70 % Feststoffgehalt, das wie oben beschrieben erhalten war, wurden in einen Reaktionskolben gefüllt, der mit Thermometer und Rückflußkühler ausgerüstet war. Die Temperatur wurde auf 150 °C erhöht und dort gehalten, bis in der Flasche eine klare Lösung entstanden war. Diese klare Lösung hielt man weitere 20 Minuten bei 150 °C und erhöhte die Temperatur dann bis zum Rückfluß (155 °C), wobei das Nebenprodukt Wasser azeotropisch während etwa 30 Minuten abgetrennt wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann erhitzt, um das Lösungsmittel zu entfernen, und zwar bis auf 162 °C und etwa 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann gab man weitere 62,94 Gew.-Teile des Silanhydrolysats mit 70 % Feststoffgehalt, 2,62 Gew.-Teile Cellosolveacetat und 0,01 Gew.-Teil 6 %igen Eisenoctoats mit 0,001 % Eisen zu der Reaktionsmischung in zwei Portionen im Abstand von 15 Minuten hinzu, wobei die Temperatur auf 146 °C fiel und dort für 3 Stunden gehalten und dann wieder auf 165 °C erhöht wurde, um das Toluollösungsmittel zu entfernen. Das Erhitzen bei dieser Temperatur wurde fortgesetzt, bis das Copolymer auf einer 200 °C heißen Platte innerhalb von 20 bis 25 Sekunden härtete. War dies erreicht, wurde das copolymerisierte Reaktionsprodukt mit ausreichend Cellosolveacetat verschnitten, um einen Feststoffgehalt von 64 % einzustellen. Die erhaltene Silikon/Polyester-Zusammensetzung wurde auf 70 °C abgekühlt und unter Verwendung von

Celite 545-Filterhilfsmittel filtriert und dann der Feststoffgehalt mit Cellosolveacetat auf 55 % eingestellt. Das erhaltene Copolymer war funkelnd klar und hatte eine durchschnittliche Brookfield-Viskosität von etwa 100 bis etwa 350 Centipoise bei 25 °C. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten ohne die portionsweise Zugabe von Silanhydrolysat und/oder Polyester.

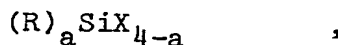
Aus dem obigen Copolymer wurde ein typischer Lack hergestellt, indem man etwa 380 l einer Mahlgrundlage, die z.B. hergestellt war aus etwa 370 kg (entsprechend 769 US-Pfund) Silikon/Polyester-Copolymer, etwa 75 kg (entsprechend 159 US-Pfund) Titandioxyd, etwa 4,5 kg (entsprechend 10,1 US-Pfund) Aluminiumsilikat und Katalysator (0,5 % Zinkmetall) durch Mischen und Mahlen des Ansatzes bis zu einem Hegman-Wert von 7. Der Lack wurde auf eine 880 Bonderite-Stahlplatte gesprüht. Nach dem Härten der aufgesprühten Beschichtung (Dicke des gehärteten Films etwa 0,025 mm) für 60 Minuten bei etwa 200 °C wies der Lack einen Glanz von 96 auf, gemessen mit einem 60° Gardner-Glanzmeßgerät. Nach Alterung für 840 Stunden bei etwa 260 °C hatte der Lack einen Glanz von 86 und wies keine Beschädigung des Films auf sowie eine ausgezeichnete Farbbeibehaltung.

Ähnliche Silikon/Polyester-Copolymere, die ebenfalls ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen, können in der im Beispiel beschriebenen Weise hergestellt werden, wenn man z.B. für die entsprechenden Reaktanten Terephthalsäure, 1,1,1-Trimethyloläthan und Methylcellosolveacetat einsetzt.

Patentansprüche

① Verfahren zum Herstellen eines Silikon/Polyester-Copolymers, gekennzeichnet durch Erhitzen einer Reaktionsmischung aus (1) einem Silanhydrolysat und (2) einem hydroxylgruppenreichen Polyester in Gegenwart eines Glykolätheracylats einer Carbonsäure.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silanhydrolysat hergestellt ist durch Hydrolyse eines Organosilans oder deren Mischungen der Formel:



worin R ein ggf. halogen-substituierter einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist oder Mischungen davon, X ein hydrolysierbarer Rest ist aus Halogen, Alkoxy, Amino, Aryloxy oder Acyloxy und a eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, in Gegenwart von Wasser, Aceton und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der hydroxylgruppenreiche Polyester das Reaktionsprodukt von (a) einer aromatischen Dicarbonsäure ist aus Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mischungen oder einem niederen Dialkylester einer aromatischen Dicarbonsäure aus Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mischungen, (b) Äthylenglykol und (c) einem gesättigten aliphatischen mehrwertigen Alkohol mit mindestens drei Hydroxylgruppen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart eines Copolymerisationskatalysators durchgeführt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es in Gegenwart eines weiteren Lösungsmittels ausgeführt wird, wobei das weitere Lösungsmittel ausreicht, um eine azeotrope Mischung mit dem bei der Copolymerisation entstehenden Nebenprodukt Wasser zu bilden und das Verfahren bei der Rückflußtemperatur ausgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Silanhydrolysat hergestellt ist durch Hydrolyse einer Mischung von Organohalogensilanen, die Methyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Diphenyldichlorsilan umfaßt.
7. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die aromatische Dicarbonsäure oder der niedere Dialkylester einer aromatischen Dicarbonsäure in einer Menge im Bereich von etwa 25 bis etwa 65 Gew.-%, das Äthylenglykol in einer Menge von etwa 10 bis etwa 35 Gew.-% und der gesättigte aliphatische mehrwertige Alkohol in einer Menge von etwa 20 bis etwa 35 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile (a), (b) und (c).
8. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der hydroxylgruppenreiche Polyester das Reaktionsprodukt von (a) Isophthalsäure, (b) Äthylenglykol und (c) Glyzerin ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Silanhydrolysat hergestellt ist durch Hydrolyse einer Mischung von Organohalogensilanen, die Methyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Diphenyldichlorsilan umfaßt, und zwar in Gegenwart eines Hydrolysemediums aus Aceton, Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wobei der hydroxylgruppenreiche Polyester das Reaktionsprodukt von Isophthalsäure, Äthylenglykol und Glyzerin ist und wobei das Glykolätheracrylat einer Carbonsäure Äthylenglykolmonäthylätheracetat ist.

**509848/0797**

10. Verfahren nach Anspruch 9, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß das Äthylenglykolmonoäthylätheracetat  
in der Reaktionsmischung in einer Menge vorhanden ist, die  
ausreicht, um einen hydroxylgruppenreichen Polyester mit einem  
Feststoffgehalt von etwa 50 bis etwa 75 % vor der Copolymeri-  
sation mit dem Silanhydrolysat zu schaffen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß das Silanhydrolysat das Hydrolyse-  
produkt einer Mischung von Organohalogensilanen ist, die  
21,8 Gew.-% Methyltrichlorsilan, 33 Gew.-% Phenyltrichlor-  
silan, 15,2 Gew.-% Dimethyldichlorsilan und 30 Gew.-% Di-  
phenyldichlorsilan umfaßt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß der hydroxylgruppenreiche Polyester  
das Reaktionsprodukt von etwa 55,5 Gew.-% Isophthalsäure,  
etwa 13 Gew.-% Äthylenglykol und etwa 31,5 Gew.-% Glyzerin  
ist, bezogen auf das Gesamtgewicht von Isophthalsäure, Äthy-  
lenglykol und Glyzerin.
13. Das Produkt des Verfahrens der Ansprüche 1 bis 12.
14. Das Produkt des Verfahrens von Anspruch 12, das mit Äthylen-  
glykol—monoäthylätheracetat auf einen Feststoffgehalt von  
etwa 55 % eingestellt ist.